UEBER

IM KERN GECHLORTE DERIVATE

DES

META-XYLOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

HERMANN BURSTERT

AUS STAUFEN.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0056

UEBER

IM KERN GECHLORTE DERIVATE

DES

META-XYLOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG i. B.

VON

HERMANN BURSTERT

AUS STAUFEN.

FREIBURG i. B.

DRUCK DER FR. WAGNER'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1886.

SEINEN THEUEREN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER

Als Ausgangsmaterial zu meinen Untersuchungen benützte ich von Langfeld & Reuter in Bramow bezogenes Material vom Siedepunkt 137° C. Da bei der ohnehin schon geringen Siedepunkts-Differenz der drei isomeren Xylole die Angaben verschiedener Autoren über den dem reinen Meta-Xylol zukommenden Siedepunkt bedeutend schwanken, sah ich mich genöthigt, zunächst einige Oxydationsversuche mit meinem Ausgangsmaterial anzustellen, um mich von der Reinheit desselben zu überzeugen.

Die Resultate dieser Versuche waren wenigstens insofern befriedigende, als in den erhaltenen Oxydationsprodukten keine nachweisbaren Mengen von Orthotoluylsäure oder Paratoluylsäure resp. von Phtalsäure oder Terephtalsäure enthalten waren, welche auf eine in Betracht kommende Verunreinigung mit einer der beiden Isomeren hätten schliessen lassen können.

Die Resultate dieser Oxydationsversuche seien in Kürze hier angeführt:

Oxydation des Meta-Xylols mit Chromsäure in Eisessiglösung.

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass eine für die Bildung von Phtalsäure berechnete Menge Chromsäure in Eisessiglösung zu einigen Gramm ebenfalls mit Eisessig verdünnten Xylols tropfenweise unter Erwärmen zugegeben wurde.

Die Chromsäure wirkt unter diesen Umständen schon bei gelindem Erwärmen auf das Meta-Xylol oxydirend ein, und so lässt sich mit ihrer Hilfe leicht eine befriedigende Ausbeute von Isophtalsäure erhalten.

Weniger zu empfehlen ist ihre Anwendung zur Darstellung der Meta-Toluylsäure. Denn erstlich entsteht bei dieser Methode die Meta-Toluylsäure in sehr untergeordneter Menge, da, auch bei Anwendung der nur für die Bildung von Toluylsäure berechneten Mengen Chromsäure, diese auch gleich auf die zweite Methylgruppe unter Bildung von Isophtalsäure einwirkt, während eine entsprechende Menge unverändertes Xylol zurückbleibt. Im Uebrigen ist es mindestens umständlich, die gebildete Toluylsäure durch fractionirte Destillation mit Wasserdampf oder durch fractionirte Krystallisation der resp. Salze von der bei der Reaction verwendeten Essigsäure zu trennen. Auch ein Trennungsversuch der beiden Ammoniaksalze, der auf die Dissociation des essigsauren Ammoniaks beim Kochen spekulirte, blieb ohne den gewünschten Erfolg.

Wohl aber kann die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Isophtalsäure auf leichte Weise durch einfaches Abdampfen der Essigsäure für sich erhalten werden. Es empfiehlt sich, die so erhaltene Isophtalsäure nochmals mit Wasser auszukochen, um die letzten Spuren von etwa noch zurückgebliebener Toluylsäure zu entfernen.

Oxydation des Meta-Xylols mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure.

20 gr. Meta-Xylol wurden drei Tage lang mit der für die Oxydation zu Toluylsäure sich berechnenden Menge eines Gemisches von chromsaurem Kali und Schwefelsäure unter dem Rückflusskühler gekocht. Es zeigte sich diese Methode besser als die vorige, um eine genügende Menge von Meta-Toluylsäure zu erhalten. Die Reaction geht ruhiger vor sich, und man erhält nach ihrer

Beendigung je nach dem Verlauf der Einwirkung mehr Toluylsäure, oder mehr Phtalsäure. Stets aber werden auch hier beide Säuren unter Unverändertbleiben einer der gebildeten Isophtalsäure entsprechenden Menge Xylol neben einander erhalten. Dieselben werden leicht von einander getrennt, indem man das Säuregemisch, nachdem man angesäuert hat, mit Wasserdämpfen destillirt. Das Destillat hält in Lösung die Toluylsäure. Es wird mit Aetzbaryt bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, sodann durch Eindampfen zur concentrirten Lösung des Barytsalzes eingeengt und hierauf die Säure mit Salzsäure ausgefällt.

Die Isophtalsäure bleibt im Destillirgefäss zurück und kann nach dem Erkalten auf dem Filter gesammelt und durch Sublimation gereinigt werden.

Oxydation des Meta-Xylols mit verdünnter Salpetersäure.

Diese Oxydation kann ebensowohl im Kolben unter dem Rückflusskühler, wie im zugeschmolzenen Rohr bei höherer Temperatur geschehen.

Vor allen andern Oxydationsmethoden verdient die mit verdünnter Salpetersäure für die Darstellung von Meta-Toluylsäure den Vorzug, und zwar hauptsächlich in solchen Fällen, wo es sich um die Darstellung der Säure in grösseren Quantitäten zu präparativen Zwecken handelt. Denn bei allen anderen Methoden entsteht die Toluylsäure, wie schon bemerkt, nur in untergeordneter Menge neben Isophtalsäure, oder es wird im günstigsten Falle doch ein grosser Theil des in Reaction gebrachten Xylols gleich weiter zu Isophtalsäure oxydirt. Weniger empfehlenswerth jedoch ist die Methode für den Fall, in dem ich sie gebrauchte, nämlich zu einer qualitativen und, wenn auch nur annähernd, quantitativen Prüfung auf die Reinheit des Meta-Xylols. Denn niemals habe ich auch bei noch so vorsichtigem

Arbeiten die nebenhergehende Bildung verschiedener Nitroprodukte ganz vermeiden können. Selbst bei einer Verdünnung der Salpetersäure, die nahe der Grenze ihrer oxydirenden Wirkungsfähigkeit steht, macht sich merkwürdiger Weise ihr nitrirender Einfluss noch geltend.

1. Darstellung der Meta-Toluylsäure durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Kolben.

Zu diesem Zwecke kochte ich 10 gr. Meta-Xylol während mehrerer Tage unter dem Rückflusskühler mit einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1. Und zwar wandte ich etwa 40 Volumtheile Salpetersäure auf 1 Volum Xylol an.

Bei dieser Verdünnung beschränkt sich die oxydirende Wirkung der Salpetersäure bei gewöhnlichem Drucke nur auf die Bildung von Toluylsäure. Dieselbe scheidet sich nach dem Erkalten der Oxydationsflüssigkeit in wohlgebildeten Krystallen aus. Diese befreit man am besten durch Abpressen mit Filtrirpapier von der anhaftenden Salpetersäure und behandelt sie sodann, um die sie verunreinigende Nitrotoluylsäure in Amidotolyulsäure überzuführen und diese in Form des Zinndoppelsalzes zu entfernen, mit Zinn und Salzsäure. Hierauf wird die dabei ausgeschiedene Toluylsäure durch Sublimation weiter gereinigt.

2. Oxydation des Meta-Xylols mit verdünnter Salpetersäure im Rohr.

Im zugeschmolzenen Rohr verläuft die Reaction im Wesentlichen nicht anders, als bei der eben angeführten Methode im Kolben. Auch hier werden stets nebenher Nitroprodukte gebildet, die sich auf die vorhin angegebene Weise entfernen lassen. Besteht, was sehr oft vorkommt, die Verunreinigung blos aus Nitro-Xylol, welches sich leicht durch einen bittermandelähnlichen Geruch zu

erkennen giebt, so neutralisirt man mit Kalilauge und vertreibt dann das Nitro-Xylol durch Kochen mit Wasser.

Ich beschickte gewöhnlich meine Röhren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15. Auf 1 gr. Meta-Xylol nahm ich 15 gr. Salpetersäure und erhitzte das Rohr zur Darstellung der Meta-Toluylsäure ungefähr 6 Stunden lang auf 150° C. Auf diese Weise erhielt ich immer, abgesehen von den Nitroverbindungen, nur Meta-Toluylsäure. Steigert man dagegen die Temperatur auf 200—220° C. während 6—8 Stunden, so erhält man unter sonst gleichen Bedingungen nur Isophtalsäure. Und das eben ist neben andern Vorzügen das Angenehme bei dieser Methode, dass man es in der Hand hat, durch einfache Regulirung der Temperatur die eine oder die andere Oxydationsstufe vollständig für sich, ohne Verunreinigung mit der nicht gewünschten, zu erhalten.

Oxydation des Meta-Xylols mit übermangansaurem Kali.

Diese Methode ist neben der eben angeführten entschieden die angenehmste und verdient vor der vorigen da den Vorzug, wo es sich um eine Prüfung des Meta-Xylols auf seine Reinheit handelt. Denn mit ihr erhält man fast quantitativ nur die reinen Oxydationsprodukte ohne die geringste anderweitige Beimengung. Andererseits hat sie allerdings wieder den Nachtheil, dass unter allen Umständen beide Oxydationsprodukte zu gleicher Zeit neben einander entstehen.

Ich kochte 10 gr. Meta-Xylol einige Tage lang mit der für die Bildung von Toluylsäure berechneten Menge von übermangansaurem Kali in verdünnter wässeriger Lösung. Das Resultat war, so oft ich auch den Versuch wiederholte, immer dasselbe: Stets hatten sich neben Toluylsäure beträchtliche Mengen Isophtalsäure gebildet, und ein Theil des angewandten Xylols war unangegriffen zurückgeblieben. Nach Zusatz von mehr über-

mangansaurem Kali erhielt ich stets in hervorragender Menge Isophtalsäure neben ungefähr einem Drittel Toluylsäure.

In dieser Beziehung hat also diese Methode keinen Vortheil vor derjenigen mit Chromsäure, wohl aber sind die hier gebildeten Oxydationsprodukte sauberer und rascher vom Oxydationsmittel zu trennen.

Bis heute lassen sich die drei isomeren Xylole wohl am besten an den nach diesen oben angeführten Methoden erhaltenen Oxydationsprodukten erkennen. Denn einerseits sind die Schmelzpunkte der drei Toluylsäuren genügend differenzirt, um in ihnen die Constitution der Stammsubstanz zu erkennen; anderseits kommen bei weiter gehender Oxydation nur Meta- und Para-Xylol in Betracht, da Ortho-Xylol nur durch Permanganat zu Phtalsäure oxydirt wird. Zur Unterscheidung der beiden Phtalsäuren geben die Schmelzbarkeit der Isophtalsäure gegenüber der unschmelzbaren Terephtalsäure, die leichte Löslichkeit des isophtalsauren Baryts gegenüber dem schwer löslichen terephtalsauren Baryt, sowie der verschiedene Krystallwassergehalt der beiden Barytsalze genügende Anhaltspunkte.

Krystallwasserbestimmung des Barytsalzes der durch Oxydation des Meta-Xylols erhaltenen Isophtalsäure.

0,379 gr. Barytsalz wurden 24 Stunden lang auf eine Temperatur von 150° C. erhitzt. Der Gewichtsverlust betrug: 0,0624 gr. Daraus berechnen sich $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Bestimmung des Baryums im isophtalsauren Baryt.

0,2341 gr. bei 150° C. getrockneten Salzes wurden im Tiegel abgeglüht, mit Schwefelsäure versetzt und diese eingedampft. Es ergab sich nach dem Abglühen an schwefelsaurem Baryt: 0,1990 gr. Hieraus berechnet sich das Baryum auf 0,11703 gr. oder.

	Gefunden:	Berechnet
Ba =	45,72%	45,51%

Darstellung der im Kern gechlorten Derivate des Meta-Xylols.

Um zu den gewünschten im Kern gechlorten Derivaten des Meta-Xylols zu gelangen, leitete ich zunächst in 200 gr. Meta-Xylol, in welchen 20 gr. Jod gelöst waren, unter sorgfältigem Kühlen Chlor ein, bis die Masse eine breiartige Consistenz angenommen hatte, was etwa nach 4 Tagen der Fall war.

(Ortho-Xylol nimmt das Chlor bedeutend rascher auf, wie die im hiesigen Laboratorium angestellten Parallel-Untersuchungen ergaben.)

Die Reaction war eine sehr heftige und das Xylol erwärmte sich ziemlich stark dabei, so dass stets für gute Kühlung gesorgt werden musste: Reichlich austretende Mengen von Salzsäuregas indicirten den Vorgang der Substitution.

Nach Vollendung der Reaction wurde die gechlorte Masse wiederholt mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron ausgeschüttelt, um das Jod zu entfernen. Hierauf wurde die nunmehr gelblich-weisse Masse mit alkoholischer Kalilauge gekocht, um etwa in den Seitenketten halogenisirte Produkte zu entfernen, und sodann wurden durch fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen die einzelnen Chlorderivate von einander getrennt.

Dies ist in kurzen Zügen das Bild der Methode, wie ich sie auf den Rath des Herrn Professor Dr. Claus anwandte, und wie sie sich auch im Verlaufe meiner Untersuchungen der Hauptsache nach als die beste erwies. Auf wenige Einzelheiten und Abänderungen derselben muss ich hier etwas näher eingehen, da dieselben für die practische Darstellung derartiger Chlorderivate von einiger Wichtigkeit sein dürften.

Zunächst muss ich vorausschicken, dass es sich bei der Reindarstellung der einzelnen gechlorten Derivate meines Xylols herausstellte, dass das Jod zum Theil mit dem Xylol in Verbindung getreten war. In welcher Eigenschaft, ob addirt, ob in den Seitenketten oder gar im Kern substituirt, konnte ich nicht feststellen; auch lag dies ausserhalb des Rahmens meiner Untersuchungen. Ich möchte nur auf das Eigenthümliche hinweisen, dass das Jod weder durch Destillation meiner gechlorten Xylole über schmelzendes Aetzkali, noch durch fünftägiges Kochen derselben mit alkoholischer Kalilauge gänzlich entfernt werden konnte, dass es sich aber bei der Oxydation der gechlorten Verbindungen mit Salpetersäure im Rohre in feinen Krystallblättchen ausschied. Letzterer Umstand liess somit auf eine Substitution in den Seitenketten schliessen, während wieder das Verhalten gegen Kali dieser Annahme widerspricht.

Ein weiterer Uebelstand der Methode ist der, dass die Reaction nicht so glatt verläuft, wie man erwarten sollte, dass sich vielmehr neben im Kern gechlorten Produkten ein ziemlich hoher Procentsatz von Derivaten bildet, die das Halogen in den Seitenketten enthalten.

Um einerseits das Eintreten des Jods in die Verbindung zu beschränken und um andererseits durch gelinderen Verlauf der Reaction die Halogenisirung der Seitenketten zu verhüten, versuchte ich die Chlorirung mit der Hälfte des ursprünglich angewandten Jods unter der Einwirkung eines sehr schwachen Chlorstroms. Dabei

kühlte ich nicht nur von aussen mit einem Gemisch von Schnee und Kochsalz, sondern auch noch mit einem eigens construirten Kühlapparate, der im Chlorirungsgefässe stand, so dass die Temperatur in demselben nicht über 5° C. stieg. Ich brauchte auf diese Weise 12 Tage, bis die Masse die genügende Menge Chlor aufgenommen hatte: ein Beweis, dass die Reaction nur äusserst langsam von Statten geht. Trotz alledem blieb das Resultat genau dasselbe, wie zuvor: das Jod blieb nach wie vor in der Verbindung, und der Verlust an Substanz beim Kochen mit Kali war eher noch grösser als vorher. Es waren also trotz des langsamen Chlorirens und der niedrig gehaltenen Temperatur die Seitenketten in gleichem Maasse halogenisirt worden.

Ein anderer Versuch lieferte weit bessere Resultate, wohl die besten von allen Versuchen, die ich hier nicht sämmtlich beschreiben will. Ich nahm wieder 200 gr. Meta-Xylol in Arbeit und setzte diesen wieder 10% Jod zu, chlorirte wieder im ziemlich starken Chlorstrom, indem ich so kühlte, dass die Temperatur des Xylols nicht über 12° C. stieg und unterbrach die Chlorirung, sobald die ursprünglich tiefbraun gefärbte Flüssigkeit gelb und durchsichtig wurde, bis also alles Jod in Chlorjod verwandelt war. Dann liess ich das Gefäss im Sonnenlichte stehen, bis die Flüssigkeit wieder braun gefärbt war, und wiederholte dann diese Manipulation so oft, bis schliesslich ein ziemlich dicker Krystallbrei entstanden war. Auf diese Weise gechlortes Xylol ist leicht von Jod frei zu erhalten und hält das Chlor nur zum geringsten Theil in den Seitenketten gebunden.

Zur Entfernung der in den Seitenketten gechlorten Substanz kocht man das Chlorirungsprodukt am besten mit alkoholischer Kalilauge unter dem Rückflusskühler. Schmelzendes Aetzkali liefert weniger gute Resultate.

Trennung der einzelnen Chlorderivate des Meta-Xylols durch fractionirte Destillation mit Wasserdampf.

Dieses von Herrn Professor Dr. Claus hier eingeführte Verfahren zur leichten und raschen Trennung mit Wasserdampf flüchtiger Körper erwies sich auch in meinem Falle als das einzige mit Erfolg anwendbare.

Zunächst destillirte ich die ganze Masse mit Wasserdampf über, nachdem ich in das Destillirgefäss einige Stücke Aetzkali geworfen hatte, was sehr zu empfehlen ist, da die Substanz eine nochmalige gründliche Reinigung von allen nicht im Kern gechlorten Produkten und von Jod durchmacht. Als Rest bleibt sodann im Destillirkolben das rohe Tetrachlor-Xylol als derbkrystallinische Masse zurück, verunreinigt mit den durch das Kochen mit Kali verharzten ursprünglich in den Seitenketten chlorirten Produkten.

Nun destillirt man die übergegangene Masse abermals mit Wasserdampf. Zunächst geht ein flüssiger Körper über, der leichter ist als Wasser: Es ist dies der Hauptsache nach unverändertes Xylol. Sodann beginnen die übergehenden Tropfen im Condensationswasser der Vorlage unterzusinken, welche nun gewechselt wird. Dieser flüssige Theil ist kein einheitlicher Körper, sondern ist eine Lösung von Monochlor-, Dichlor- und Trichlor-Xylol in unangegriffenem Xylol. Diese Flüssigkeit wird ganz für sich aufgefangen, um später weiter verarbeitet zu werden.

Sobald dann die übergehenden Oeltropfen in der Vorlage zu erstarren beginnen, wird die letztere wieder gewechselt, und nun die mit der Zeit immer weiter oben im Kühler fest werdende Substanz in mehreren kleineren oder grösseren Parthieen, deren Grösse sich natürlich nach der Menge der angewandten Substanz richtet, getrennt aufgefangen.

Die festen Fractionen bestehen gewöhnlich, wenn

bis zur breiigen Consistenz chlorirt worden war, zum kleineren Theil aus Dichlor-Xylol, zum grösseren aus Trichlor-Xylol. Man bestimmt sodann nach dem Trocknen und Abpressen der einzelnen Fractionen die Schmelzpunkte derselben und findet so, wenn man die Vorlage oft gewechselt hat, mit Leichtigkeit die Grenzen derjenigen Fractionen, die zusammen gegeben und durch fractionirte Krystallisation weiter gereinigt werden können.

Das Dichlor-Xylol ist leichter in Alkohol löslich als das Trichlor-Xylol und kann daher leicht von dem beigemengten Trichlor-Xylol getrennt werden, indem man die zu reinigende Substanz mit Alkohol von etwa 40° C. ausschüttelt. Doch sind immerhin ziemlich grosse Quantitäten von Alkohol nöthig, um alles Dichlor-Xylol in Lösung zu bringen.

Das Trichlor-Xylol reinigt man ebenfalls durch Ausschütteln mit Alkohol vom verunreinigenden Dichlor-Xylol, löst es dann in Aether und reinigt es durch wiederholtes Umkrystallisiren.

Das im Destillirgefäss restirende Tetrachlor-Xylol wird durch Ausschütteln mit Alkohol oder besser mit einem Gemisch von Alkohol mit wenig Aether von seinen hauptsächlichsten Verunreinigungen befreit, sodann einmal sublimirt, und die sublimirte Masse wird nur in einem heissen Gemisch von Alkohol und Chloroform gelöst, aus welchem das Tetrachlor-Metaxylol beim Erkalten in prachtvollen Krystallnadeln anschiesst.

Behandlung der flüssigen Fraction.

Dieselbe stellt durch Ausschütteln mit Chlorcalcium vom Wasser befreit eine klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, die in aufsteigender Folge von 160° bis 250° C. siedet. Sie kann durch nochmalige fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen in die sie componirenden Substanzen zerlegt werden; praktischer jedoch halte ich in diesem Falle die fractionirte Destillation der Flüssig-

keit für sich. Die Fraction, die bei 160—190° C. übergeht, besteht zum Theil aus Xylol, zum Theil wohl aus Monochlor-Xylol: Sie erstarrt bei 0° C. nicht.

Die folgende Fraction geht nach raschem Steigen des Thermometers bei 220° C. über. Dieselbe erstarrt bei 0° C. und früher zu einer strahlig krystallinischen Masse. Diese wird durch vorsichtiges Abpressen in der Kälte von dem beigemengten öligen Körper, der der niederen Fraction angehört, befreit, und sodann ist das so fest erhaltene Dichlor-Xylol, das jetzt etwa bei 35 bis 40° C. schmilzt, aus Alkohol umzukrystallisiren.

Auf diese Weise wird die Hauptausbeute an Dichlor-Xylol aus dieser flüssigen Fraction gewonnen.

Beim Weiterdestilliren des Chlorirungsproduktes steigt das Thermometer wieder rasch auf 240° C. und es geht zwischen 240 und 250° C. eine Substanz über, die gleich beim Austritt aus dem Destillirgefäss erstarrt. Diese Masse besteht aus beinahe reinem Trichlor-Xylol. Sie schmilzt etwa bei 96—100° C. und kann direct durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in welchem sie sich löst und aus dem sie sofort beim Erkalten wieder in feinen Nadeln ausfällt, und hierauf durch Auskrystallisiren aus Aether gereinigt werden.

Selbstverständlich beziehen sich alle diese Angaben nur auf den Fall, dass das Xylol bis zur breiigen Consistenz chlorirt wurde, wobei man so ziemlich gleiche Mengen von den vier Chlorprodukten neben einander erhält. Man kann jedoch die Chlorirung auch so weit treiben, dass man fast gar keine flüssige Fraction, also auch fast kein Monochlor- und Dichlor-Xylol erhält, sondern dass das Hauptprodukt aus Trichlor- und Tetrachlor-Xylol besteht. Andererseits gilt auch hier, wie bei den meisten derartigen Reactionen, die Regel, dass bei noch so vorsichtigem Chloriren dennoch immer auch die höchsten Chlorirungsstufen, wenn auch in untergeordneter Menge, neben den niederen sich bilden, selbst wenn die grössere Menge der

chlorirten Flüssigkeit aus unangegriffenem Xylol besteht. Es empfiehlt sich jedoch, die Chlorirung so lange fortzusetzen, bis alles Xylol in Reaction getreten ist, da dasselbe trotz einer Siedepunktsdifferenz von nahezu 50° C. nur schwierig und durch vielfach wiederholte fractionirte Destillation vom flüssigen Monochlor-Xylol zu trennen ist. Ich fand in der bei 180° C. übergehenden Fraction, die wohl der Hauptsache nach aus Monochlor-Xylol bestand, bei der Analyse stets weniger Chlor, als ich der Berechnung nach hätte finden sollen, und ich kann wohl den Grund dieses Analysenfehlers lediglich dem Umstande zuschreiben, dass ich mein Monochlor-Xylol nie völlig rein von Xylol erhalten konnte, so oft ich dasselbe auch der fractionirten Destillation mit Wasserdämpfen oder für sich allein unterwarf. Ich gab meine Untersuchungen über das Monochlor-Xylol in der Folge desshalb auf, weil seine Darstellung und die seiner Derivate von Herrn Professor Jacobsen in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1885 Seite 1760 veröffentlicht wurde, bevor meine Arbeiten darüber zum Abschluss gekommen waren.

Prüfung der gechlorten Xylole auf etwaige Verunreinigungen mit in den Seitenketten gechlorten Produkten.

Um mir Gewissheit darüber zu verschaffen, dass meine Chlorderivate nur im Kern gechlort seien, kochte ich je 1 gr. derselben in einem Kölbchen unter dem Rückflusskühler mit einer 20procentigen alkoholischen Kalilauge zwei Tage lang; dampfte sodann die Lösung ein, säuerte mit chlorfreier Salpetersäure an und versetzte diese Lösung mit Silbernitrat: Es zeigte sich auch nicht eine Spur eines Chlorsilberniederschlags.

Ferner machte ich denselben Versuch mit alkoholischem Ammoniak, ohne auch hier auf Zusatz von Silbernitrat-Lösung eine Chlorreaction zu bekommen.

Ebenso schieden sich meine gechlorten Xylole nach einstündigem Kochen mit Anilin beim Erkalten unverändert wieder aus und zeigten denselben Schmelzpunkt wie zuvor.

Prüfung auf Jod mit Natrium und Schwefelkohlenstoff.

Um ferner zu erfahren, ob Jod in den gechlorten Körpern enthalten sei, machte ich folgenden Versuch, welcher mir um so mehr geboten erschien, da sich nach meinen früheren Erfahrungen, wie schon erwähnt, das Jod gegen alkoholische Kalilauge latent erwies.

In einem Probirröhrchen erhitzte ich geringe Mengen der zu untersuchenden Körper mit einem Stückchen metallischem Natrium, bis dasselbe in's Glühen kam und die organische Substanz verbrannt war, laugte dann die so entstandene Schmelze mit Wasser aus, filtrirte und säuerte mit reiner Salpetersäure an. Hierauf setzte ich einige Tropfen Schwefelkohlenstoff und eine Spur Chlorwasser zu und schüttelte tüchtig. Das Dichlor-Xylol erwies sich vollständig jodfrei, das Trichlor-Xylol ebenfalls, das Tetrachlor-Xylol dagegen zeigte durch die Rothfärbung des Schwefelkohlenstofftropfens eine geringe Spur von Jod.

Quantitative Prüfung des Jodgehalts im Tetrachlor-Xylol.

Da das Tetrachlor-Xylol, wie wir später sehen werden, auch im Rohr von einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 nicht oxydirt wird, und da ferner, wie ich früher schon erwähnte, das Jod sich beim Erhitzen mit Salpetersäure aus den gechlorten Verbindungen ausscheidet, erhitzte ich ein Gramm meines Tetrachlormeta-Xylols mit 15 gr. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,18 im Rohr mehrere Stunden lang auf 230° C. Nach dem Erkalten der Röhre hatte sich das Tetrachlor-Xylol am Boden als ein durch Jod rosenroth gefärbtes Klümpchen

ausgeschieden. Ich wusch dasselbe mit Kalilauge tüchtig aus und säuerte dann das Filtrat mit der zur Reaction verwendeten Salpetersäure an und versetzte diese Lösung mit Silbernitrat. Es zeigte sich eine leise Trübung, jedoch kein quantitativ zu bestimmender Niederschlag von Jodsilber.

Von dem so gereinigten Tetrachlor-Xylol bestimmte ich nun nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen den Schmelzpunkt. Dieser war genau derselbe geblieben, das Jod war demnach in so geringer Menge beigemengt gewesen, dass es keinen Einfluss auf den Schmelzpunkt der Verbindung geübt hatte.

Um mich nun zu überzeugen, ob auch wirklich durch das Behandeln mit Salpetersäure alles Jod aus der Verbindung ausgetreten sei, glühte ich das gereinigte Tetrachlor-Xylol in einem Röhrchen mit reinem Aetzkalk ab, säuerte die Lösung desselben mit reiner Salpetersäure an und schüttelte wieder mit Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von etwas Chlorwasser, wobei sich zeigte, dass die Verbindung nunmehr völlig jodfrei war.

Verhalten der reinen im Kern gechlorten Derivate des Meta-Xylols.

1. Dichlor-Meta-Xylol:

$$C_6 H_2 Cl_2 < \begin{matrix} CH_3\,(1) \\ CH_3\,(3). \end{matrix}$$

Dieser Körper wurde, wie schon oben erwähnt, theils aus dem festen Chlorirungsprodukte durch Destillation mit Wasserdämpfen, theils — und zwar zum grössten Theil — aus der flüssigen Fraction isolirt, indem

man die bei 220—225° C. übergehende Flüssigkeit gefrieren liess, abpresste und die so erhaltene feste Masse umkrystallisirte.

Das Dichlor-Xylol bildet im reinen Zustande farblose, dünne Blätter, die sich von denen des entsprechenden Derivats des Para-Xylols, mit welchen sie in den sonstigen Eigenschaften ziemlich übereinstimmen, dadurch unterscheiden, dass sie kein so scharf ausgeprägtes krystallinisches Gefüge zeigen, wie jene.

Die reinen Krystalle schmelzen bei 66° C. (uncorr.), lösen sich leicht in Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol, schwerer in Alkohol. Die Krystalle besitzen einen schwach aromatischen Geruch und verflüchtigen sich bei längerem Stehen in offenen Gefässen.

Das Dichlor-Xylol sublimirt äusserst leicht und selbst bei sehr hohen Temperaturen unzersetzt. Es ist daher unerlässlich, bei der Chlorbestimmung desselben ein langes, enges Rohr anzuwenden, da sich sonst in Folge der leichten Sublimirbarkeit Verluste kaum vermeiden lassen.

Ich führte zwei Chlorbestimmungen meiner Substanz nach Carius und eine im offenen Rohr mit Natronkalk aus. Dieselben ergaben folgende Resultate:

I. (nach Carius):
Angewandte Substanz: 0,1830 gr. Hieraus erhalten an AgCl: 0,2973 gr. Dies auf Chlor berechnet: 0,07356 gr. Cl oder 40,2 % Chlor.

II. (nach Carius):
Angewandte Substanz: 0,2131 gr. Hieraus erhalten an AgCl: 0,3449 gr. Dies auf Chlorgehalt berechnet: 0,08534 gr. Cl oder 40,05 %.

III. (im Rohr mit Natronkalk):
Angewandte Substanz: 0,1321 gr. ergaben 0,2142 gr. AgCl. Hieraus berechnet sich der Chlorgehalt auf 0,052998 gr. oder auf 40,12 % Chlor.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 40,57 %	1) Cl = 40,2 %
	2) Cl = 40,05 %
	3) Cl = 40,12 %.

Die Verbrennungen des Dichlor-Xylols, sowie der übrigen Chlor-Xylole wurden, da die Analysen mit Kupferoxyd stets ungenaue Resultate lieferten, mit chromsaurem Blei ausgeführt. Sie ergaben folgende Daten:

I. 0,1783 gr. angewandte Substanz ergaben 0,3582 gr. CO_2, entsprechend 0,0977 gr. C, oder:

54,79 % C.

0,1783 gr. Substanz ergaben 0,07414 gr. H_2O, entsprechend 0,082374 gr. H, oder:

4,62 % H.

II. 0,1570 gr. Substanz ergaben 0,3156 gr. CO_2, entsprechend 0,0086083 gr. C, oder:

54,83 % C.

0,1570 gr. Substanz ergaben 0,0648 gr. H_2O, entsprechend 0,0072 gr. H, oder:

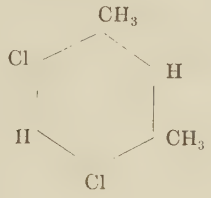
4,60 % H.

Gefunden:	Berechnet:
I. C = 54,79 %	C = 54,85 %
H = 4,62 %	H = 4,57 %.
II. C = 54,83 %	
H = 4,60 %.	

Das Dichlormeta-Xylol ist das einzige der drei von mir dargestellten Chlor-Xylole, das, ohne zuvor mit Reinigungsmitteln behandelt zu sein, niemals eine Spur Jod enthält.

Bis jetzt habe ich die Ortsstellung der beiden Chlor-Atome in dem Dichlormeta-Xylol experimentell noch

nicht nachgewiesen, doch ist es wohl mehr als wahrscheinlich, dass dieselben den beiden Methyl-Gruppen gegenüber in Parastellung getreten sind. Demnach würde der Verbindung voraussichtlich folgende Strukturformel zukommen:



2. Trichlor-Meta-Xylol:

$$C_6 H Cl_3 < \begin{matrix} CH_3\ (1) \\ CH_3\ (3). \end{matrix}$$

Dieser Körper ist leicht erhältlich durch fractionirte Destillation der gechlorten Xylole mit Wasserdämpfen, und zwar ist er im Vergleich zu den anderen Produkten in dem bis zur breiigen Consistenz gechlorten Xylol meist am reichlichsten vorhanden.

Das Trichlor-Xylol krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen weissen Nädelchen, aus Aether in prachtvollen langen Nadeln, die sehr weich und biegsam sind und wohl nicht einzelne Krystalle, sondern ganze Nadelbündel darstellen, die sich mit Hilfe einer Pincette zerreissen lassen. Einmal umkrystallisirt zeigte mein Trichlor-Xylol den Schmelzpunkt 110° C. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren stieg derselbe und blieb constant bei 117° C.

Das Trichlorid löst sich ebenso leicht, wie das Dichlorid, in Eisessig, Benzol, Aether und Chloroform. Weniger leicht löslich ist es in heissem Alkohol; kalter Alkohol löst es nur in sehr geringen Mengen. Er sublimirt sehr

leicht und schön, wie überhaupt alle im Kern gechlorte Xylole. Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle stellen kurze, glänzende Nädelchen dar, ähnlich denen, die aus heissem Alkohol beim Erkalten sich ausscheiden. Wurde die Chlorirung unter den oben angegebenen Vorsichtsmassregeln vorgenommen, so erhält man das Trichlor-Xylol nach dem Behandeln mit alkoholischer Kalilauge für sich meist vollkommen rein von Jod, oder sein Jodgehalt ist zum mindesten so gering, dass er den Charakter der Verbindung in keiner Weise influirt.

Die Chlorbestimmungen des Trichlor-Meta-Xylols ergaben folgende Resultate:

I. (Nach Carius):

0,2815 gr. Substanz ergaben 0,5688 gr. AgCl.

Hieraus berechnet sich Cl = 0,140722 gr.

Gefunden: 49,99 % Cl.

II. Durch Glühen mit Natronkalk:

0,3250 gr. angewandte Substanz ergaben 0,6583 gr. AgCl.

Hieraus berechnet sich das Chlor als 0,16282 gr.

Gefunden: 50,1 % Cl.

Die Verbrennung des Trichlor-Meta-Xylols ergab folgende Resultate:

0,2757 gr. angewandte Substanz ergaben 0,4616 gr. CO_2, woraus sich 0,12591 gr. C berechnen.

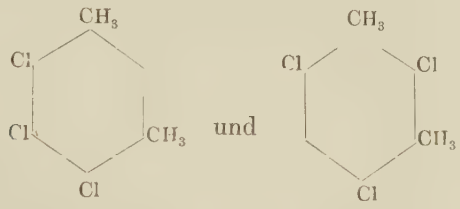
Gefunden: 45,67 % C.

0,2757 gr. Substanz ergaben 0,0903 gr. H_2O. Hieraus berechnen sich für H: 0,010035 gr., oder:

3,64 % H.

Gefunden:	Berechnet:
C = 45,67 %	C = 45,82 %
H = 3,64 %	H = 3,34 %
Cl = 49,99 % u. 50,1 %.	Cl = 50,83 %.

Weniger bestimmt als beim Dichlorderivat lässt sich beim Trichlormeta-Xylol die Stellung des dritten Chlor-Atoms voraussagen, da die beiden einzig möglichen Orte in den Formeln:



nach der allgemeinen Orientirungsregel in eben der Weise dem orientirenden Einflusse je zweier schon vorhandener Substituenten entsprechen, als sie mit dem der beiden andern im Widerspruch stehen.

Der Stellungsnachweis könnte hier wohl am besten mit Hülfe der später näher zu beschreibenden Trichlorisophtalsäure geschehen, welche nach Eliminirung der beiden Carboxylgruppen, je nach der Richtigkeit der einen oder andern Formel, entweder ein benachbartes oder ein symmetrisches Trichlorbenzol ergeben müsste.

3. Tetrachlor-Meta-Xylol:

$$C_6 Cl_4 < \begin{matrix} CH_3\ (1) \\ CH_3\ (3). \end{matrix}$$

Dieser wenigstens unter normalem Drucke mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Körper wird, wie schon erwähnt, bei der Destillation der andern Chlorprodukte des Meta-Xylols als derb-krystallinischer Rückstand im Destillirgefäss erhalten. Nach dem Auswaschen mit Alkohol, der etwas Aether enthält, kann er durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus einer heissen Mischung von Alkohol und Chloroform leicht rein erhalten werden. Obschon auch er sehr schön sublimirt, kann ich zu seiner

Reindarstellung die Sublimation nicht eben empfehlen, da eine ziemlich beträchtliche Menge des Tetrachlor-Xylols während des Sublimirens zersetzt wird und eine dunkle Schlake in dem Uhrglas restirt.

Aus oben besagtem Chloroformgemisch krystallisirt das Tetrachlor-Xylol in prachtvollen, weissen, sehr spröden Nadeln, die immer etwas Jod enthalten. Dieselben schmelzen rein bei 210° C. (uncorr.). Dass auch hier bei geeigneter Vorbedingung das Jod nicht als störende Beimengung enthalten ist, glaube ich durch die früher beschriebenen Versuche genügend erwiesen zu haben. Auch lieferten die Analysen so genaue Resultate, wie man sie nur von einem vollkommen reinen Körper erwarten kann.

Das Tetrachlor-Meta-Xylol löst sich leicht in Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol. In heissem Alkohol löst es sich sehr schwer, in kaltem fast gar nicht.

Da die Chlorbestimmungen im offenen Rohr mit Natronkalk stets ungenaue Resultate lieferten, da trotz aller Vorsichtsmassregeln immer ein Theil der Substanz durch Sublimation verloren ging, so wurden die hier folgenden Chlorbestimmungen nach Carius ausgeführt.

I. 0,253 gr. Substanz ergaben 0,5928 gr. AgCl; hieraus berechnet sich das Chlor als 0,146664 gr., oder 57,97 %.

II. 0,2315 gr. Substanz ergaben als AgCl 0,7018 gr. Hieraus berechnet sich das Chlor als 0,17362 gr., oder

Gefunden: 57,74 % Cl.

Die Verbrennungen lieferten folgende Resultate:

I. Angewandte Substanz 0,4035 gr. Gefunden an CO_2 0,5774 gr. Hieraus berechnen sich für C 0,157486 gr., oder:

Gefunden: 39,03 % C.

0,4035 gr. angewandte Substanz ergaben 0,1053 gr. H_2O. Hieraus berechnen sich für H 0,0117015 gr., oder gefunden: 2,9 % H.

II. Angewandte Substanz 0.3160 gr. Gefunden an CO_2 0,4502 gr. Hieraus für C berechnet 0,12276 gr., oder gefunden: 38,85 % C.

Angewandte Substanz 0,3160 gr. Gefunden an H_2O 0,0768 gr. Hieraus berechnen sich 0,00853 gr. H, oder gefunden: 2,7 % H.

Gefunden:	Berechnet:
C = 39,03 und 38,85 %	C = 39,34 %
H = 2,9 und 2,7 %	H = 2,45 %
Cl = 57,79 und 57,74 %	Cl = 58,19 %.

Oxydationsversuche mit den drei oben beschriebenen Chlor-Meta-Xylolen.

1) Mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr.

Oxydation des Dichlor-Meta-Xylols.

Zunächst beschickte ich einige Röhren mit je 1 gr. Dichlor-Meta-Xylol und 15 gr. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,18 und erhitzte dieselben während 6 Stunden auf 150° C. Nach dem Erkalten der Röhren war das Oxydationsprodukt zum Theil in feinen Nädelchen, zum Theil in prachtvollen grossen Nadeln aus der Salpetersäure auskrystallisirt. Nitroprodukte, wie solche bei der Oxydation des reinen Xylols sich so gern bilden, waren nicht entstanden. Ueberhaupt erwies es sich im Verlaufe meiner Untersuchungen, dass auch weit concentrirtere Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf die im Kern gechlorten Derivate des Meta-Xylols nur glatt und rein oxydirend einwirkt.

Das so erhaltene Produkt wurde nun durch Abfiltriren und sorgfältiges Auswaschen von der anhaftenden Salpetersäure befreit, sodann in Barytwasser aufgenommen, aus diesem wieder durch Salzsäure ausgefällt und endlich durch wiederholte Sublimation gereinigt.

Nach der Analyse des Barytsalzes erwies sich dies so erhaltene Oxydationsprodukt als ein einheitlicher Körper und zwar als:

Dichlormetatoluylsäure:

$$C_6H_2Cl_2<\begin{matrix}COOH\\CH_3\end{matrix}.$$

Dieselbe präsentirt sich nach der Sublimation in feinen, seideglänzenden Nadeln, die bei 170° C. schmelzen.

Sie ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löst sie sich in heissem, aus welchem sie nach dem Erkalten in etwas längern Nadeln, als die durch Sublimation erhaltenen sind, auskrystallisirt. Sehr leicht löslich ist sie in Alkohol und Aether.

Von den Salzen der Dichlormetatoluylsäure wurde das Barytsalz und das Silbersalz dargestellt.

Dichlormetatoluylsaurer Baryt:

$$\begin{matrix}C_6H_2Cl_2<\begin{matrix}CH_3\\COO\end{matrix}\\C_6H_2Cl_2<\begin{matrix}COO\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}>Ba+2\ H_2O.$$

Dieses Salz wird erhalten durch Auflösen von Dichlormetatoluylsäure in einer schwachen Aetzbarytlösung, bis dieselbe annähernd neutral reagirt, und durch nachheriges Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Einleiten von Kohlensäure. Das Filtrat hievon wird auf dem Wasserbade stark eingeengt und sodann, am besten unter der Luftpumpe, auskrystallisiren lassen. Auf diese Weise erhält man den dichlormetatoluylsauren Baryt in derben gelblich-weissen Nädelchen, die sich leicht in heissem und kaltem Wasser lösen.

Krystallwasserbestimmung.

0,2571 gr. des lufttrockenen Salzes verloren nach zehnstündigem Erhitzen auf 130° C. 0,0160 gr. H_2O. Es berechnen sich hieraus für das Salz 2 Moleküle Krystallwasser.

Barytbestimmung.

0,2873 gr. des bei 120° C. getrockneten Salzes wurden im Tiegel abgeglüht, mit Schwefelsäure versetzt und diese vorsichtig abgedampft. Es wurden erhalten an $BaSO_4$ 0,1230 gr. Hieraus berechnet sich Ba = 0,072391 gr.

	Gefunden:	Berechnet:
Ba =	25,2%	25,1%.

Chlorbestimmung.

0,2431 gr. des bei 100° C. getrockneten Salzes ergaben beim Glühen mit Aetzkalk und Ausfällen des in der salpetersauren Lösung enthaltenen Chlors mit Silbernitrat: 0,3398 gr. AgCl. Hieraus berechnet sich das Chlor = 0,084603 gr., in Procenten ausgedrückt Cl = 34,58%.

Die Formel verlangt: 34,63% Cl.

Dichlormetatoluylsaures Silber:

$$C_6H_2Cl_2<\begin{matrix}CH_3\\COO-Ag,\end{matrix}$$

fällt als weisser, dem Chlorsilber sehr ähnlicher und gleich diesem an dem Licht bald dunkel werdender, Niederschlag aus, wenn man eine Lösung des Ammoniaksalzes der Dichlormetatoluylsäure mit Silbernitratlösung versetzt. Das so hergestellte Salz löst sich in nur geringen Quantitäten in heissem Wasser und fällt nach dem Erkalten desselben wieder aus, indem es in der Lösung eine opalisirende Trübung erzeugt.

Die reine Dichlormetatoluylsäure ist bis jetzt in der Literatur nicht bekannt, wohl aber scheint die von Hellemann (Annalen 144, pag. 269) beschriebene Säure vom Schmelzpunkt 161° C., die er durch Oxydation des rohen Dichlor-Xylols erhielt, unreine Dichlormetatoluylsäure zu sein.

Um zu der höheren Oxydationsstufe, der Dichlorisophtalsäure, zu gelangen, gab ich in einige Röhren je 1 gr. Dichlor-Xylol und etwa 20 gr. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,18. Diese Röhren erhitzte ich 8 Stunden lang auf 220° C. Nach dem Erkalten der Röhren hatte sich eine von der vorhin beschriebenen gänzlich verschiedene Substanz ausgeschieden, die theils in feinen Blättchen, theils in mikroskopisch feinen Nädelchen krystallisirt war. Ich hielt erst die beiden Formen für verschiedene Körper, doch erwies sich diese Annahme im Verlaufe meiner Untersuchungen als unrichtig. Die verschiedene Krystallform hat ihren Grund lediglich in verschiedenen Krystallisationsbedingungen. Kühlen sich die Röhren sehr rasch ab, so entstehen mehr Nadeln; geht die Abkühlung langsamer von Statten, werden mehr Blättchen gebildet. Aus heissem Wasser krystallisirt der Körper, gleichviel ob er in der Blattform oder in der Nadelform gelöst wurde, in feinen Nädelchen aus.

Das Oxydationsprodukt zeigte, nachdem es aus einer Barytsalzlösung wieder ausgefällt, gewaschen und getrocknet worden war, den Schmelzpunkt 260° C. und erwies sich als eine

Dichlorisophtalsäure:

$$C_6H_2Cl_2{<}\begin{matrix}COOH\\COOH.\end{matrix}$$

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war der Schmelzpunkt bedeutend gestiegen und blieb dann constant bei 280° C. (uncorr.).

In reinem Zustande stellt die Dichlorisophtalsäure eine leichte weisse, theils in feinen Nädelchen, theils in Blättchen krystallisirende Masse dar, die sich leicht in

Alkohol und Aether, schwerer in siedendem Wasser, fast gar nicht in kaltem Wasser löst. Doch zeigt sie die Eigenthümlichkeit, dass, sofern sie einmal in heissem Wasser gelöst ist, diese Lösung unter Umständen bis zum Gefrierpunkt abgekühlt werden kann, ohne dass sich die Säure ausscheidet, während sie doch in Wasser von 15° C. als fast geradezu unlöslich bezeichnet werden kann. Da ich aber gerade dieses Lösen in heissem Wasser und das nachherige Auskrystallisirenlassen als das beste Mittel zu ihrer Reindarstellung öfters benutzen musste, versetzte ich in solchen Fällen, wo sich die Säure nicht ausscheiden wollte, die wässerige Lösung mit Barytlösung bis zur Neutralisation und säuerte dann mit Salzsäure an, worauf die Säure vollständig ausfiel, ohne dass zuvor die Lösung eingeengt zu werden brauchte: Zusatz einer Säure allein, ohne vorherige Darstellung des Barytsalzes, bewirkt diese Ausscheidung nicht.

Eine Dichlorisophtalsäure ist bis jetzt in der Literatur noch nicht bekannt.

Ich stellte von der Dichlorisophtalsäure das Blei-, Kupfer-, Baryt- und Silbersalz dar. Letztere beide wurden auf die Basicität der Säure und auf den Chlorgehalt analysirt.

Dichlorisophtalsaurer Baryt:

$$C_6H_2Cl_2{<}\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}{>}Ba + 1\,H_2O.$$

Derselbe wurde erhalten durch Aufnahme von Dichlorisophtalsäure in Barytwasser und Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Einleiten von Kohlensäure in die heisse Lösung.

Aus dem stark eingeengten Filtrat krystallisirt der dichlorisophtalsaure Baryt in orange-gelben Blättchen aus, die sich leicht in warmem, etwas schwerer in kaltem Wasser lösen.

Krystallwasserbestimmung.

0,2035 gr. des lufttrockenen Salzes verloren nach zehnstündigem Erhitzen auf 130° C. 0,0069 gr. H_2O. Es berechnet sich hieraus für das Salz 1 Molekül Krystallwasser.

Barytbestimmung.

0,2521 gr. des bei 100° C. getrockneten Salzes gaben beim Abglühen im Tiegel und nach Zusatz von Schwefelsäure, die vorsichtig abgeraucht wurde, 0,1594 gr. $BaSO_4$, woraus sich für Baryum 0,09365 gr. ergeben.

Gefunden wurden demnach

37,15 % Ba.

Es berechnen sich für die Formel:

$$C_6H_2Cl_2<\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Ba$$

37,02 % Ba.

Chlorbestimmung.

0,2120 gr. des bei 100° C. getrockneten Salzes ergaben beim Glühen mit Natronkalk, Auflösen der Glühmasse in Salpetersäure und Versetzen mit Silbernitratlösung 0,1597 gr. AgCl. Hieraus berechnen sich für Chlor 0,03951 gr. Gefunden wurden also 19,11 % Cl.

Gefunden:	Berechnet:
Ba = 37,15 %	Ba = 37,02 %
Cl = 19,11 %	Cl = 19,18 %.

Dichlorisophtalsaures Silber:

$$C_6H_2Cl_2<\begin{matrix}COOAg\\COOAg\end{matrix}$$

entsteht, wenn man zu einer Ammoniaksalzlösung der Säure Silbernitratlösung zugiebt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Das dichlorisophtalsaure Silber stellt so erhalten ein amorphes, weisses, bald an dem Licht sich färbendes

Pulver dar, das in allen seinen Eigenschaften dem früher beschriebenen dichlortoluylsauren Silber ähnlich ist.

Der Silbergehalt wurde dadurch bestimmt, dass 0,1928 gr. des Salzes in salpetersaurer Lösung mit Salzsäure behandelt wurden. Es ergaben sich 0,1235 gr AgCl. Hieraus berechnen sich für Silber 0,092967 gr. oder:

Gefunden:	Berechnet:
Ag = 48,22%	Ag = 48,10%.

Dichlorisophtalsaures Kupfer:

$$C_6H_2Cl_2<\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Cu.$$

Dieses Salz wurde dargestellt, indem ich kohlensaures Kupfer mit berechneten Mengen von Dichlorisophtalsäure in Wasser kochte. Die lebhafte Kohlensäureentwicklung erwies, dass die Dichlorisophtalsäure in Reaction getreten war. Als Endprodukt erhielt ich das dichlorisophtalsaure Kupfer als blaugrünes Pulver, dessen Farbe ähnlich der des basisch essigsauren Kupfers ist. Dasselbe ist in kaltem Wasser gar nicht, in heissem nur spurenweise löslich. Es wird ebenso durch Fällen der Lösungen der neutralen Salze mit essigsaurem oder schwefelsaurem Kupfer erhalten.

Dichlorisophtalsaures Blei:

$$C_6H_2Cl_2<\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Pb$$

entsteht durch Versetzen einer Lösung des Ammoniaksalzes der Dichlorisophtalsäure mit einer Lösung von essigsaurem Blei. Es stellt ein weisses, in Wasser kaum lösliches Pulver dar.

Oxydation von Trichlor-Xylol mit verdünnter Salpetersäure.

Einige Röhren wurden mit je 1 gr. Trichlor-Meta-Xylol und mit 15—20 gr. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,18

eingeschmolzen und 8 Stunden lang auf 150° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich gar kein Druck in denselben, und ich fand bei genauerer Untersuchung der zum Versuche verwendeten Substanz, dass sich dieselbe nicht im mindesten verändert hatte. Ich schmolz daher die übrigen Röhren mit dem gleichen Inhalte wieder zu und erhitzte nun wieder 6 Stunden lang auf 220° C. Nun war die Reaction von Statten gegangen. Sämmtliches Oxydationsprodukt blieb auch nach dem Erkalten der Röhre in der zur Reaction verwandten Salpetersäure gelöst. Ich dampfte daher den Röhreninhalt zur Trockene ein und erhielt so eine gelbliche krystallinische Masse, die ich in Barytwasser aufnahm. Die so erhaltene Lösung des Barytsalzes wurde, nachdem der überschüssige Baryt in der üblichen Weise mit Kohlensäure ausgefällt war, durch Eindampfen auf ein sehr kleines Volum eingeengt und sodann mit Salzsäure das Oxydationsprodukt ausgefällt. Dies Verfahren wiederholte ich einige Male, dann krystallisirte ich die Säure aus Aether um. Die mit Salzsäure versetzte Lösung des Barytsalzes schüttelte ich ebenfalls mit Aether aus, um die noch in Lösung gebliebenen nicht unbeträchtlichen Säuremengen nicht zu verlieren.

Ich erhielt so das Oxydationsprodukt rein in feinen Nädelchen krystallisirt, die im Verhältniss zu der entsprechenden Orthoverbindung einen sehr hohen Schmelzpunkt zeigen. Sie schmelzen constant bei 223° C. Nach der Analyse des Barytsalzes erwies sich die so erhaltene Säure als eine

Trichlorisophtalsäure:

$$C_6 H Cl_3 < \begin{matrix} COOH \\ COOH. \end{matrix}$$

Eine Trichlor-Meta-Toluylsäure scheint sich durch Oxydation des Trichlor-Meta-Xylols nicht zu bilden, wie

mich verschiedene Versuche lehrten, bei welchen ich entweder den Concentrationsgrad der Salpetersäure oder die Temperatur etwas herabgesetzt hatte. In allen diesen Fällen erhielt ich entweder Trichlorisophtalsäure, oder es fand gar keine Einwirkung der Salpetersäure auf das Trichlor-Xylol statt.

Die Trichlorisophtalsäure schmilzt, wie oben bemerkt, bei 223° C. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether, aus welchen Lösungsmitteln sie in mikroskopisch feinen Nädelchen auskrystallisirt.

Auch durch Sublimation konnte ich keine grösseren Krystalle erzielen.

Ich stellte von ihren Salzen das Barytsalz und das Silbersalz dar.

Das trichlorisophtalsaure Silber

$$C_6 H Cl_3 < \begin{matrix} COO\,Ag \\ COO\,Ag \end{matrix}$$

bildet sich als käsiger weisser Niederschlag beim Versetzen der Lösung des Ammoniaksalzes der Trichlorisophtalsäure mit Silbernitratlösung. Dasselbe ist in heissem Wasser leichter löslich, als das entsprechende dichlorisophtalsaure Salz, aber immerhin nur wenig löslich in Wasser.

Die Silberbestimmung ergab aus 0,1152 gr. Salz 0,0682 gr. AgCl, oder 0,0513 gr. Ag. Hieraus berechnen sich 44,58 % Ag.

Gefunden:	Berechnet:
Ag = 44,58 %	Ag = 44,67 %.

Trichlorisophtalsaurer Baryt:

$$C_6 H Cl_3 < \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix} > Ba + 5\ H_2O.$$

Derselbe gleicht seinem äusseren Ansehen nach dem

dichlorisophtalsauren Baryt, nur ist er in Wasser, auch in heissem, weit schwerer löslich, als jener. Seine Darstellungsweise ist dieselbe, wie die des dichlorisophtalsauren Baryts.

Die Analyse von bei 100° C. getrocknetem Salz ergab aus 0,1505 gr. Substanz 0,0851 gr. $BaSO_4$. Hieraus berechnet sich das Baryum auf 0,0500 gr., oder 33,25%.

Krystallwasserbestimmung.

0,3012 gr. des lufttrockenen Salzes verloren nach zehnstündigem Erhitzen auf 130° C. 0,0547 gr. H_2O. Es berechnen sich hieraus für das Salz 5 Moleküle Krystallwasser.

Chlorbestimmung des trichlorisophtalsauren Baryts.

Dieselbe wurde im offenen Rohre mit Natronkalk ausgeführt. 0,1424 gr. bei 100° C. getrockneten Salzes gaben 0,1504 gr. AgCl, oder 0,03723 gr. Chlor. Hieraus berechnen sich für die Verbindung 26,22% Chlor.

Berechnet: 26,30% Chlor.

Oxydationsversuche mit Tetrachlor-Xylol im Rohre.

Es wurden einige Röhren mit je 1 gr. Tetrachlor-Xylol und 20 gr. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,18 8 Stunden lang auf 220° C. erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhren zeigte sich die zum Versuch verwendete Substanz am Boden der Röhre zu einem Klümpchen zusammengeschmolzen. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich, dass gar kein Druck in denselben vorhanden war. Die Substanz war, wie sich aus ihrem Schmelzpunkte ergab, vollständig unverändert geblieben. Ich wiederholte diesen Versuch, indem ich die Röhren auf 260° C. erhitzte, erhielt aber genau dasselbe Resultat. Nach acht-

stündigem Erhitzen auf 270° C. war ebenfalls an der Substanz noch keine Veränderung zu bemerken; beim Erhitzen auf 280° C. sprangen sämmtliche Röhren. Und zwar stellte sich jeweils, so oft ich den Versuch wiederholte, und so verschieden starke Röhren ich zum Versuche verwendete, das Zerspringen der Röhren mit solcher Regelmässigkeit zwischen 280 und 290° C ein, dass ich zur Ansicht kam, dass sich innerhalb dieser Temperaturgrenzen irgend welche tiefer greifende Veränderung mit dem Tetrachlor-Xylol vollziehen muss, die von einer bedeutenden Drucksteigerung im Rohre begleitet wird. Dies kann aber nichts Anderes sein, als eine plötzliche und heftige Kohlensäure-Entwickelung.

Ich nahm daher zu einem weiteren Versuche eine Röhre von bestem Glase, beschickte sie mit ungefähr einem Decigramm Tetrachlor-Xylol und der dieser Menge entsprechenden Quantität Salpetersäure (5—6 gr.) vom spec. Gewicht 1,18 und schmolz die Röhre auf's Sorgfältigste ein, indem ich eine lange, dünne Capillare auszog, welche ich rechtwinklig umbog. Nun erhitzte ich auf 295° C. Wie erwartet, erfolgte keine Explosion. Nach dem Erkalten der Röhre umwickelte ich dieselbe vorsichtshalber dick mit Tüchern, tauchte dann die Capillare, die ich zuvor durch Anwärmen über der Flamme von der darin befindlichen Salpetersäure befreit hatte, in ein hohes Gefäss, das mit Barytwasser gefüllt war. Nun öffnete ich die Röhre, indem ich das Capillarenende mit einer Scheere unterhalb des Flüssigkeitniveaus abzwickte. Es strömte sofort eine solche Menge von Gas mit einem solchen Druck heraus, dass nicht alle Gasblasen absorbirt werden konnten, so tief ich auch die Capillare in die Flüssigkeit eintauchen mochte. Trotz dieses Verlustes erwies die nachherige Wägung des gebildeten kohlensauren Baryts, dass sich nicht etwa Kohlensäure blos durch Abspaltung der Seitenketten, sondern durch totale Sprengung des Benzol-

kerns gebildet hatte. Ich führe die Daten dieser Kohlensäurebestimmung hier nicht an, weil sie, wenn sie auch die Richtigkeit meiner Voraussetzung genügend erwiesen, trotzdem keinen Anspruch auf Genauigkeit machen können, da bei dem hohen Drucke, der in der Röhre vorhanden war, ziemlich viel Gas unabsorbirt verloren ging.

Versuche der Oxydation des Tetrachlor-Meta-Xylols mit anderen Oxydationsmitteln, auf die ich später zurückkommen werde, lieferten die gleichen Resultate.

Ich versuchte daher auf einem Umwege, das Tetrachlorid zu oxydiren. Bekanntlich wirkt Salpetersäure leichter oxydirend ein, wenn in den Seitenketten Halogen substituirt ist. Es handelte sich also zunächst darum, ein in den Seitenketten halogenisirtes Tetrachlor-Xylol zu erhalten. Zu diesem Zwecke stellte ich folgende Versuche an:

Chlorirungsversuch in Chloroform-Lösung.

Ich löste 5 gr. Tetrachlor-Xylol in 30 gr. Chloroform und leitete 24 Stunden lang einen starken Chlorstrom durch die Lösung. Eine Reaction schien jedoch nicht stattzufinden, da sich beinahe kein Salzsäuregas entwickelte. Nach dem Abdampfen des Chloroforms blieb unverändertes Tetrachlor-Xylol vom Schmelzpunkt 210° C. zurück.

Zweiter Versuch.

Einige Gramm Tetrachlor-Xylol wurden zum Schmelzen erhitzt und in die geschmolzene Masse Chlor eingeleitet. Auch dieser Versuch scheiterte. Das Tetrachlor-Xylol sublimirte stets in die kälteren Theile des Chlorirungsgefässes, so dass das Chlor gar nicht recht zur Einwirkung kommen konnte. Auch erstarrte die geschmolzene Masse sofort, sobald ich die Flamme unter dem Chlorirungsgefässe wegnahm: ein Beweis, dass keine Spur von Reactionswärme, die sonst bei derartigen Pro-

zessen genügt, die einmal geschmolzene Masse im Fluss zu erhalten, erzeugt wird. Das so behandelte Tetrachlor-Xylol zeigte bei nachheriger Untersuchung einen unveränderten Schmelzpunkt.

Dritter Versuch.

Ich löste 5 gr. Tetrachlor-Xylol in Xylol und chlorirte so ohne Jodzusatz, auch ohne zu erwärmen, da die Reactionswärme ohnedies schon stark genug war. Nach zweitägigem Einleiten eines starken Chlorstroms erhitzte ich die gechlorte Flüssigkeit 5 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,15 auf 220° C. Die Folge war, dass ich Isophtalsäure, eine einfach gechlorte Phtalsäure und unverändertes Tetrachlor-Xylol erhielt, das nach tüchtigem Auswaschen mit Kalilauge und Wasser den Schmelzpunkt 210° C. zeigte.

Vierter Versuch.

Nun chlorirte ich 20 gr. Xylol zwei Tage lang in der Hitze ohne Jodzusatz, bis die Flüssigkeit einen stechenden, die Augen stark zu Thränen reizenden, an Chlorpikrin erinnernden Geruch angenommen hatte. Hierauf destillirte ich einmal mit Wasserdämpfen, um unverändertes Xylol abzuscheiden; der so erhaltenen, in den Seitenketten gechlorten Verbindung setzte ich nun 5% Jod zu und chlorirte wieder 3 Tage lang, bis die Masse fest wurde. Nach Entfernung des hauptsächlichsten Jods durch Ausschütteln mit unterschwefligsaurem Natron gab ich die Masse roh in Parthien von je 2 gr. in Röhren mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,18, schmolz diese zu und erhitzte 8 Stunden lang auf 200° C. Das Jod schied sich nach dem Erkalten in Krystallflittern ab, und ich erhielt nach dem Reinigen des Oxydationsproduktes Isophtalsäure, Mono- und Dichlorisophtalsäure. Trichlorphtalsäure und Tetrachlorphtalsäure war keine aufzufinden. Demnach scheint sich Tetrachlor-Meta-Xylol,

das noch überdies Halogen in den Seitenketten hält, überhaupt nicht bilden zu wollen.

---

2) Oxydationsversuche mit Chromsäure in Eisessiglösung.

Oxydation des Dichlor-Meta-Xylols.

10 gr. Dichlor-Xylol wurden in Eisessig gelöst und in diese Lösung essigsaure Chromsäure-Lösung tropfenweise zugegeben. Schon bei gelindem Erwärmen fand eine ziemlich stürmische Reaction statt, obschon ich die Chromsäure sehr verdünnt angewendet hatte. Dichlormeta-Xylol scheint demnach von Chromsäure leichter oxydirt zu werden, als Dichlorpara-Xylol. Kalsbach (Inaug.-Dissertation Freiburg 1882 Seite 18) wendete zur Oxydation seines Dichlorpara-Xylols eine weit concentrirtere Chromsäure-Lösung an, als ich, und erhitzte die zu oxydirende Flüssigkeit zum Sieden. Trotzdem erhielt Kalsbach nur Dichlortoluylsäure, während ich Dichlorisophtalsäure erhalten habe.

Nach Vollendung der Reaction wurde das Oxydationsgemisch in Wasser gegossen, worauf sich bald das Oxydationsprodukt als weisser Bodensatz absetzte, der sich nach gründlicher Reinigung als Dichlorisophtalsäure erwies, welche bei 280° C. schmolz. Es ist mir nicht gelungen, mit Hilfe der Oxydation mit Chromsäure Dichlormetatoluylsäure, so oft und unter so verschiedenen Bedingungen ich auch meine Versuche wiederholte, darzustellen. Jedenfalls tritt sie, wenn sie sich überhaupt bildet, in so untergeordneter Menge auf, dass sie sich in dem Wasser, in das das Oxydationsgemisch gegossen wird, welches zudem noch ziemlich viel Essigsäure enthält, mit Leichtigkeit löst und aus dieser

Lösung so wenig wie die Metatoluylsäure isolirt zu erhalten ist.

Oxydation des Trichlor-Xylols mit Chromsäure.

10 gr. Trichlor-Xylol wurden in Eisessig gelöst und in diese Lösung unter Erwärmen eine concentrirte Chromsäurelösung in Eisessig eingetragen. Die Reaction ging glatt und minder heftig von Statten, als die vorige. Nach Beendigung der Reaction wurde die Essigsäure durch Abdampfen entfernt, da die Trichlorphtalsäure mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Der Rückstand wurde mit Sodalösung ausgeschüttelt, filtrirt, wieder eingedampft, angesäuert und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Aus diesem krystallisirte das Oxydationsprodukt, die Trichlorisophtalsäure, vom Schmelzpunkt 223° C. aus.

Oxydationsversuch mit Tetrachlor-Xylol und Chromsäure.

Dieser Versuch wurde in der gleichen Weise ausgeführt, wie die eben beschriebenen. Bis zu einem bestimmten Temperaturgrade blieb die Chromsäure ohne alle Einwirkung. Steigerte man die Temperatur etwas, so trat nahe dem Siedepunkte der Lösung eine plötzliche heftige Kohlensäure-Entwicklung auf, die andauerte, so lange man Chromsäure zutropfen liess. Dabei roch das entwickelte Gas stark nach Chlor. Ich leitete nun bei einem zweiten Versuch das sich entwickelnde Gas in ein Becherglas, das mit Barytwasser gefüllt war, und bestimmte aus dem Gewichte des ausgefällten kohlensauren Baryts die gebildete Kohlensäure. Die so gefundene Kohlensäure stimmte ziemlich genau auf die in Reaction gebrachten Mengen Kohlenstoff für den Fall, dass der ganze Benzolkern oxydirt wird.

3) Oxydationsversuche mit übermangansaurem Kali.

Oxydation des Dichlor-Meta-Xylols.

5 gr. Dichlormeta-Xylol wurden mit der Lösung der zur Bildung von Phtalsäure berechneten Menge von übermangansaurem Kali drei Tage lang unter dem Rückflusskühler gekocht. Dabei zeigte sich der lästige Umstand, dass das zur Reaction verwendete Dichlor-Xylol sich stets in den oberen kälteren Theilen des Kühlers absetzte und von da wieder heruntergestossen werden musste. Nach drei Tagen unterbrach ich die Reaction, da ich bemerkte, dass sich die Oxydationsflüssigkeit braun gefärbt hätte. Dieselbe wurde eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, filtrirt und dann angesäuert. Es fielen kleine Mengen von einer organischen Säure aus, die sich als Dichlortoluylsäure erwies. Ein grosser Theil des verwendeten Dichlor-Xylols war unangegriffen geblieben.

Oxydationsversuch mit Dichlor-Meta-Xylol und übermangansaurem Kali in alkalischer und in saurer Lösung.

Dieselben Resultate unter den gleichen Versuchsbedingungen erzielte ich mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, die ich durch Zusatz von einigen Stücken Aetzkali alkalisch gemacht hatte. Auch hier blieb das meiste Dichlor-Meta-Xylol unangegriffen, während wenig Dichlormetatoluylsäure gebildet wurde.

Gar keine Einwirkung fand statt beim mehrtägigem Kochen von Dichlormeta-Xylol mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, die mit Schwefelsäure angesäuert war.

Oxydationsversuch mit Trichlor-Xylol und übermangansaurem Kali.

Uebermangansaures Kali blieb sowohl für sich als auch in alkalischer und saurer Lösung mit Trichlor-Xylol, mehrere Tage lang unter dem Rückflusskühler gekocht, ohne die mindeste Einwirkung.

Versuch mit Tetrachlor-Xylol und übermangansaurem Kali.

Auch auf Tetrachlor-Meta-Xylol wirkt das übermangansaure Kali, wie nach dem mit Trichlor-Xylol erzielten Resultat zu erwarten war, unter keiner der eben angegebenen Versuchsbedingungen ein.

Reduction der Dichlormetatoluylsäure und der Dichlormetaisophtalsäure.

Im Anschluss an die Oxydationsversuche seien hier die Reductionsversuche, die ich mit den beiden zweifach gechlorten Säuren vornahm, kurz erwähnt.

Die auffallende Aehnlichkeit zwischen dem von Kalsbach 1882 dargestellten Dichlor-Para-Xylol und meinem Dichlor-Meta-Xylol liess es wünschenswerth erscheinen, durch genaue Versuche festzustellen, ob ich wirklich in meinem Dichlor-Xylol ein Derivat des Meta-Xylols vor mir hätte. Dies konnte am besten und kürzesten geschehen durch die Reduction der beiden Säuren, die sich aus dem Dichlorxylol ableiten, zu den nicht gechlorten, deren Eigenschaften genauer studirt sind, so dass sie sich mit Leichtigkeit von den entsprechenden Para-Xylolderivaten unterscheiden lassen.

Zum Zwecke der Reduction behandelte ich je 5 gr. der beiden zweifach gechlorten Säuren mit nascirendem

Wasserstoff, indem ich dieselben in alkoholischer Lösung, der ich von Zeit zu Zeit etwas Wasser zusetzte, 8 Tage lang mit Natriumamalgam ausschüttelte. Wohl bewies mir der Chlorsilberniederschlag, der entstand, als ich nach achttägigem Schütteln eine Probe der Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure ansäuerte und mit Silbernitrat versetzte, dass Chlor aus der Verbindung ausgetreten war, aber die der Reduction unterworfenen Säuren waren trotzdem immer noch chlorhaltig. Erst als ich auf den Rath des Herrn Prof. Dr. Claus dem Reductionsgemisch von Zeit zu Zeit gerade so viel Salzsäure zusetzte, als nöthig war, um das gebildete Natriumsalz der Säuren zu zersetzen, gelang es mir, nach wieder zehntägigem Schütteln die beiden Säuren endlich chlorfrei zu erhalten. Die Natriumsalzlösungen der Säuren wurden nun eingedampft, in wenig Wasser aufgenommen, filtrirt, aus dem Filtrat die Säuren mit Salzsäure ausgefällt und durch Sublimation gereinigt. Ich erhielt so Metatoluylsäure vom Schmelzpunkt 110° C. und Isophtalsäure, die bei 300° C. schmolz.

Hiemit glaube ich unangreifbar den Nachweis geliefert zu haben, dass in der That die von mir untersuchten Chlorverbindungen Derivate des Metaxylols sind.

Verhalten des Dichlormeta-Xylols gegen Schwefelsäure.

Analog den in hiesigem Laboratorium ausgeführten Sulfonirungsversuchen mit den Di- und Trichlorderivaten des Ortho-Xylols und des Para-Xylols versuchte auch ich die Sulfongruppe in meine gechlorten Produkte einzuführen. Die Resultate waren sowohl beim Dichlor-Meta-Xylol wie beim Trichlor-Meta-Xylol durchgehends negative.

Versuch mit schwach rauchender Schwefelsäure.

Auf 5 gr. Dichlor-Xylol wurden 40 gr. verdünnte rauchende Schwefelsäure zur Einwirkung gebracht. Die Säure erwärmte sich rasch und wurde braun-schwarz. Auf dem Boden setzte sich ein schwarzer Rückstand, wahrscheinlich Kohle, ab. Das Gemisch wurde sodann mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, filtrirt, das Filtrat wurde eingedampft. Es hinterliess keinen Rückstand organischer Natur.

Der Versuch, eine noch stärkere Säure auf den Körper einwirken zu lassen, erwies sich als unnütz, da die Säure ja schon bei geringerer Concentration den Körper verkohlt hatte.

Sulfonirungs-Versuche mit Trichlor-Xylol.

Eine schwach rauchende Schwefelsäure blieb nach den eben angeführten Versuchsbedingungen ohne alle Einwirkung, es sei denn die, dass hier wieder etwas Substanz verkohlt wurde. Bei Behandlung des Trichlor-Xylols mit krystallisirter Schwefelsäure fand wieder eine totale Verkohlung der Verbindung statt.

Es scheinen somit von den bekannten im Kern gechlorten Xylolen nur die Monoderivate, sowie das Diderivat des Ortho-Xylols die Verwandtschaft der Stammsubstanz zur Sulfongruppe ererbt zu haben.

Im Uebrigen können wir im Rückblick auf die bis heute vorliegenden Untersuchungen der Derivate der drei Xylole sagen, dass dieselben die grosse Aehnlichkeit, die sie als isomere Kohlenwasserstoffe unter sich zeigen, auch in den meisten ihrer Derivate beibehalten.

Vorliegende Arbeit wurde im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Untersuchungen in liebenswürdigster Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im August 1886.

Hermann Burstert.